

**PCT**  
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
 Internationales Büro  
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> : <b>B41C 1/10, B41N 1/00</b></p>	<b>A1</b>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 00/21753</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. April 2000 (20.04.00)</p>		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/07119</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 24. September 1999 (24.09.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 46 808.3      10. Oktober 1998 (10.10.98)      DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HEIDELBERGER DRUCKMASCHINEN AG [DE/DE]; Kurfürsten-Anlage 52-60, D-69115 Heidelberg (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HESS, Peter [DE/DE]; Im Langgewann 37, D-69121 Heidelberg (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: HEIDELBERGER DRUCKMASCHINEN AG; Patentabteilung 7, Duschl, Edgar, Kurfürsten-Anlage 52-60, D-69115 Heidelberg (DE).</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> <p>(81) Bestimmungsstaaten: CN, CZ, IL, JP, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p><b>Veröffentlicht</b>  <i>Mit internationalem Recherchenbericht.            Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p> </td> </tr> </table>			<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/07119</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 24. September 1999 (24.09.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 46 808.3      10. Oktober 1998 (10.10.98)      DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HEIDELBERGER DRUCKMASCHINEN AG [DE/DE]; Kurfürsten-Anlage 52-60, D-69115 Heidelberg (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HESS, Peter [DE/DE]; Im Langgewann 37, D-69121 Heidelberg (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: HEIDELBERGER DRUCKMASCHINEN AG; Patentabteilung 7, Duschl, Edgar, Kurfürsten-Anlage 52-60, D-69115 Heidelberg (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: CN, CZ, IL, JP, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p><b>Veröffentlicht</b>  <i>Mit internationalem Recherchenbericht.            Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/07119</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 24. September 1999 (24.09.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 46 808.3      10. Oktober 1998 (10.10.98)      DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HEIDELBERGER DRUCKMASCHINEN AG [DE/DE]; Kurfürsten-Anlage 52-60, D-69115 Heidelberg (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HESS, Peter [DE/DE]; Im Langgewann 37, D-69121 Heidelberg (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: HEIDELBERGER DRUCKMASCHINEN AG; Patentabteilung 7, Duschl, Edgar, Kurfürsten-Anlage 52-60, D-69115 Heidelberg (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: CN, CZ, IL, JP, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p><b>Veröffentlicht</b>  <i>Mit internationalem Recherchenbericht.            Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>			
<p>(54) Title: PRINTING MOULD AND METHOD FOR MODIFYING ITS WETTING CHARACTERISTICS</p> <p>(54) Bezeichnung: DRUCKFORM UND VERFAHREN ZUM ÄNDERN IHRER BENETZUNGSEIGENSCHAFTEN</p> <div style="text-align: center; margin: 20px 0;"> </div>				
<p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to a printing mould and to a method for altering the wetting characteristics of a printing mould with a semiconductor surface. To this end, the surface of the printing mould is first put in an essentially uniform chemical state with a first wetting behaviour. Parts of all of the areas of the semiconductor surface are then put into a second chemical state which has a second wetting property that is different from the first.</p>				

**(57) Zusammenfassung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Ändern der Benetzungseigenschaft einer Druckform mit einer Halbleiteroberfläche. Hierzu wird die Oberfläche der Druckform zunächst in einen, im wesentlichen einheitlichen chemischen Zustand mit einem ersten Benetzungsverhalten gebracht. Anschließend wird eine Teilmenge aller Bereiche der Halbleiteroberfläche in einen zweiten chemischen Zustand versetzt, der eine zweite Benetzungseigenschaft aufweist, die von der ersten verschieden ist.

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshjan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## **Druckform und Verfahren zum Ändern ihrer Benetzungseigenschaften**

### **Beschreibung**

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Ändern der Benetzungseigenschaften einer Druckform mit einer Halbleiteroberfläche, sowie eine Druckform mit einer Halbleiteroberfläche, die unterschiedliche Benetzungseigenschaften aufweist, und deren Verwendung in einem Offsetdruckprozeß.

10

Aus der EP 262 475 B1 ist bereits eine Druckmaschine bekannt, die mit einer Druckform ausgestattet ist, auf der ein zu druckendes Bild durch entsprechende hydrophobe und hydrophile Bereiche darstellbar ist. Um eine Umschaltung zwischen dem hydrophilen bzw. hydrophoben Zustand in den einzelnen Bereichen zu ermöglichen, wird auf der Druckform ferroelektrisches Material vorgesehen, das örtlich polarisierbar bzw. depolarisierbar ist. Die Hydrophilierung bzw. Umhydrophilierung der Druckform erfolgt dementsprechend durch einen Polarisier- bzw. Depolarisiermechanismus, der innerhalb der Druckmaschine reversibel durchführbar ist. Nachteilig an diesem Verfahren ist allerdings, daß der Effekt auf weitreichend elektrostatischen Anziehungskräften beruht und dementsprechend die Auflösung des zu druckenden Bildes durch die weitreichenden elektrischen Anziehungskräfte begrenzt ist.

20

Aus der US-PS 3,678,852 ist darüber hinaus eine Druckplatte bekannt, die mit einem amorphen Halbleiter beschichtet ist. Der amorphe Zustand des Halbleiters läßt sich mit Hilfe eines Laserstrahls von dem ungeordneten amorphen Zustand in einen höher geordneten kristallinen Zustand verändern. Im kristallinen Zustand ist die Halbleiteroberfläche rauher, so daß die Umordnung der Halbleiteroberfläche dazu führt, daß Flüssigkeiten im Bereich der rauheren Oberfläche besser haften als in den amorphen glatten Bereichen. Die Auflösung der Druckplatte, die gemäß diesem Verfahren hergestellt wird, ist durch die Mindestgröße der kristallinen Bereiche beschränkt.

25

30

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein alternatives Verfahren zum lokalen und wiederholten Ändern der Benetzungseigenschaften einer Druckform mit einer Halbleiteroberfläche zu schaffen sowie eine entsprechende Druckform vorzuschlagen.

- 5 Diese Aufgabe wird durch die Merkmale gemäß den Ansprüchen 1 und 11 gelöst.

Der Grundgedanke der vorliegenden Erfindung besteht darin, das lokale Benetzungsverhalten, also das lokale hydrophile bzw. hydrophobe Verhalten einer Druckform über die Kontrolle der chemischen Endgruppen der Oberfläche mit  
10 entsprechend unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften, d. h. Wechselwirkungseigenschaften zu verändern. Hierzu wird zunächst eine Oberfläche mit einer chemischen Struktur erzeugt, die eine bevorzugt im wesentlichen einheitliche hydrophile oder hydrophobe Benetzungseigenschaft aufweist. Diese Oberfläche wird dann in örtlich begrenzten Teilflächen durch eine lokal begrenzte Änderung der chemischen  
15 Struktur in den jeweils anderen Zustand der Benetzungseigenschaft, also von hydrophil nach hydrophob bzw. von hydrophob nach hydrophil übergeführt. Bei diesem chemischen Umschaltprozeß ist es nicht erforderlich, spezielle ferromagnetische Materialien einzusetzen oder eine Änderung der Oberflächenrauigkeit, beispielsweise durch Kristallisierung, hervorzurufen. Vielmehr wird das Benetzungsverhalten in den einzelnen  
20 Bereichen der Halbleiteroberfläche dadurch gesteuert, daß die Halbleiteroberfläche gezielt mit hydrophilen und hydrophoben chemischen Endgruppen versehen wird.

Dieser lokalisierte Umschaltprozeß kann beispielsweise mit Hilfe des sogenannten chemischen Processings erfolgen, bei dem mittels photothermischer, photochemischer oder  
25 generell mittels laserinduzierter Reaktionsprozesse die chemische Umwandlung erfolgt.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird Silizium als Halbleiter gewählt. Diese Halbleiteroberfläche wird zunächst in einem hydrophoben Zustand versetzt, wobei in die Oberfläche beispielsweise SiH-, SiH<sub>2</sub>- und/oder SiH<sub>3</sub>-Gruppen eingebracht oder an sie  
30 angelagert werden. Zur Änderung des hydrophoben Verhaltens wird dann lokal die hydrophobe Atomgruppe durch eine hydrophile Atomgruppe ausgetauscht oder in eine

solche umgewandelt, so daß beispielsweise SiOH-, SiOSi- und/oder SiO- Einheiten die hydrophoben Gruppen ersetzen.

Bei Verwendung einer Silizium (111)-Oberfläche als Oberfläche der Druckform ergibt sich  
5 dabei der besondere Vorteil, daß die Oberfläche atomar glatt und die hydrophilen bzw. hydrophoben Endgruppen im wesentlichen in gleichen Abständen zueinander angelagert werden können.

Für die Erzeugung einer hydrophilen bzw. hydrophoben Ausgangsschicht und den  
10 Umschaltvorgang zwischen hydrophil und hydrophob kommen unterschiedliche Prozesse in Betracht.

So kann z. B zur Herstellung einer einheitlichen hydrophilen Oberfläche die Druckform einem geeigneten naßchemischen Modifizierungsprozess unterzogen werden, wodurch sich  
15 unter geeigneten Bedingungen eine stark hydrophile Benetzbarkeit der Oberfläche erzeugen läßt, die beispielsweise dadurch verursacht wird, daß in den ersten Atomlagen der Halbleiteroberfläche SiOH- und/oder SiO- Gruppen eingebaut werden. Durch Bestrahlung mit einem Laser geeigneter Wellenlänge, insbesondere mit einem gepulsten Laser, läßt sich diese hydrophile Benetzungseigenschaft nun gezielt und lokal in eine hydrophobe ändern,  
20 indem die hydrophilierende Atomgruppe durch eine hydrophobe Oberflächenkonfiguration ersetzt wird.

Aber auch ein umgekehrt ablaufender Prozeß ist möglich. Dabei wird zunächst eine im wesentlichen hydrophobe Oberfläche der Druckform erzeugt wird. Hierzu kann  
25 beispielsweise die Druckform mit einer verdünnten HF-Lösung oder einer Fluorid-Ammonium Lösung behandelt werden, wobei nur die obersten Schichten des Halbleiters abgetragen werden und eine hydrophobe, wasserstoffterminierte Oberfläche entsteht. Diese kann dann in einzelnen Bereichen wieder hydrophiliert werden, wobei diesen Bereichen lokal Energie zugeführt wird.

Nach der Verwendung der Druckform, also nach dem Drucken, kann die gesamte Oberfläche wieder in den Ausgangszustand versetzt werden. Anschließend steht die Druckform für eine neue Bebilderung zur Verfügung.

- 5 Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren gelingt es, eine Druckform zu schaffen, die zum einen wiederholt bebildert und damit in vielen aufeinander folgenden Zyklen wieder verwendbar ist. Darüber hinaus ist die Auflösung der Druckform nicht durch die Größe der Kristalle oder eine elektrische Wechselwirkung begrenzt.
- 10 Weitere Vorteile und vorteilhafte Weiterentwicklungen sind Gegenstand der nachfolgenden Figuren sowie deren Beschreibungen.

Es zeigen im einzelnen:

- 15 Fig. 1 die schematische Darstellung des erfindungsgemäßen Verfahrens,
- Fig. 2 eine Prinzipdarstellung der Änderung einer Halbleiteroberfläche von hydrophil nach hydrophob am Beispiel der Endgruppen SiH- und SiOH.

20

Wie in Fig. 1 gezeigt, ist der Ausgangspunkt des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Druckform 10, die wie in Fig. 1 gezeigt, als Druckplatte oder auch als Druckzylinder ausgeführt sein kann. Die Druckform 10 weist eine Oberflächenschicht 12 eines Halbleiters, insbesondere Silizium, auf, die auf die Druckform aufgebracht ist. Diese Ausgangsdruckform ist nach ihrem Herstellungsprozeß üblicherweise mit einer nativen, d.

25 h. nicht genau definierten Oxidschicht bedeckt, deren Dicke 1 bis 3 nm üblicherweise beträgt.

- In einem ersten erfindungsgemäßen Verfahrensschritt wird diese Druckform in eine
- 30 Druckform mit einer definierten im wesentlichen hydrophoben Oberflächenschicht 14 übergeführt. Die Oberflächenschicht 12 der Druckform 10 wird zu diesem Zweck

wasserstoffterminiert. Es werden also die freien Valenzen z. B. der Siliziumoberflächenatome mit Wasserstoff abgesättigt. Je nach Kristallfläche, die an der Oberfläche des Halbleiters vorliegt, kann der Halbleiter, der bevorzugt Silizium ist, ein oder mehrere Wasserstoffatome binden. Im Falle der (111)-Siliziumkristallfläche wird  
5 entsprechend an jedes Siliziumatom senkrecht zur (111)-Oberfläche ein Wasserstoffatom angelagert. Im Falle der (001)- oder anderer Kristallflächen des Siliziums können pro Siliziumatom an der Oberfläche mehrere freie Valenzen vorliegen, so daß zwei oder mehr Wasserstoffatome an das Siliziumoberflächenatom angelagert werden können. Da die polykristalline Siliziumoberfläche aus einer Mischung aus verschiedenen  
10 Kristalloberflächen - (111), (101) oder anderen - besteht, folgt daraus, daß die polykristalline bzw. amorphe Halbleiteroberfläche eine Mischung aus Mono-, Di- und Tri-Hydride aufweist.

Der oben beschriebene Wasserstoffterminierungsprozeß zur Erzeugung einer hydrophoben  
15 Halbleiteroberfläche läßt sich beispielsweise durch eine Behandlung der Oberfläche mit einer verdünnten HF-Lösung oder einer gepufferten Ammoniumfluorid Lösung erzeugen, wobei nur die obersten Schichten des Halbleiters in atomarer Dimension bis zu wenigen Nanometern abgetragen werden und die oben beschriebene hydrophobe Hydridschicht entsteht.

20 Während bei einem Einkristall entlang der Si(111)-Ebene die Anwendung einer gepufferten  $\text{NH}_4\text{F}$ -Lösung ( $\text{pH} \approx 8$ ) wegen des anisotropen Ätzprozesses zu einer weiteren Einebnung, d. h. zu einer atomar ebenen Oberfläche führt, die im Idealfall nur noch atomare Stufen aufweist, wird bei einer polykristallinen Siliziumoberfläche die  
25 mikroskopische Rauigkeit durch den anisotropen Ätzprozess erhöht. Mit einer verdünnten HF-Lösung hingegen wird bei einer polykristallinen Siliziumoberfläche nur die Oxidschicht abgetragen, die mikroskopische Rauigkeit also nicht verändert. Nach diesem Vorgang weist die Druckform 10 also eine hydrophobe Oberfläche 14 auf, die für das weitere erfindungsgemäße Verfahren verwendbar ist.

- Die hydrophobe Oberfläche 14 der Druckform 10 wird nun in einem weiteren Verfahrensschritt in Teilbereichen seiner Oberfläche hydrophiliert. Dies kann beispielsweise dadurch erfolgen, daß die zu hydrophilierenden Oberflächenbereiche lokal einer chemischen Umformung unterzogen werden und damit die Oberfläche lokal
- 5 dehydriert und die dehydrierten Stellen der Oberfläche mit hydrophilen Atomgruppen besetzt werden. Für eine lokale Modifizierung der Oberfläche haben sich zwei Verfahren als besonders geeignet herausgestellt. Wie in Fig. 1 gezeigt, kann die lokale Energiezuführung und Prozessauslösung beispielsweise über einen Laser 16 erfolgen. Besonders geeignet sind dabei gepulste Laser, die einen niedrigen Strahlquerschnitt
- 10 aufweisen, so daß die Dehydrierung in einem räumlich begrenzten Bereich durchgeführt werden kann. Als Laser kann beispielsweise ein VUV-Flourlaser mit einer Wellenlänge von 157 nm verwendet werden, wenn die Oberflächenmodifikation photochemisch durchgeführt werden soll.
- 15 Für eine photothermische Modifikation, die je nach Hybrid eine lokale Erwärmung auf 300 - 550° C erfordert, kommen im Prinzip alle UV-Laser in Frage, wie z. B. Gaslaser (Excimer-Laser) und Festkörperlaser (z. B. frequenzvervielfachte Nd: YAG-Laser).
- Diese Laser werden üblicherweise durch eine Steuereinheit 18 gesteuert, mit deren Hilfe
- 20 der Strahl 20 des Lasers 16 über die Druckform geführt, dabei ein- und ausgeschaltet oder ein- und ausgeblendet wird, so daß ein zu druckendes Muster 22 oder das Negativ des Musters als hydrophiles Bild in einer ansonsten hydrophoben Oberfläche 14 eingebracht werden kann. Mit bloßem Auge ist diese molekulare Eigenschaftsänderung auf der Oberfläche der Druckform normalerweise nicht zu erkennen. Das aufgebrachte Druckbild
- 25 22 entspricht üblicherweise einem Vorlagenbild 21, das auf unterschiedliche Weise erzeugt werden kann. So kommen dabei alle bekannten Digitalisierungsverfahren einer Vorlage sowie die direkte digitale Erzeugung des Bildes, beispielsweise mit Hilfe eines Grafikprogrammes oder einer digitalen Kamera, in Frage.
- 30 Üblicherweise werden diese Bilder dann in einem sogenannten RIP (Raster Imaging Processor) gespeichert, wobei dieser Speicher in der Steuerungseinheit 18 oder außerhalb



liegen kann. Basierend auf den im RIP gespeicherten Daten wird dann der Laserstrahl 16 so gesteuert, daß das Bild 22 auf der Druckform 10 aufgebracht wird. Neben dieser Bebilderung durch das lokale Zuführen von Energie mit Hilfe eines Lasers ist es auch möglich, die Energie breitflächiger etwa mit einer Lampe, wie beispielsweise einer UV-Lampe (insbesondere kommerziell verfügbaren Excimer-Lampen mit verschiedenen UV-Wellenlängen) aufzubringen. Besonders vorteilhaft ist es dabei, vor dem Bestrahlen der Druckform die Druckform mit einer Maske zu belegen, so daß lediglich an bestimmten Bereichen die Lampe ihre Wirkung auf der Oberfläche 14 der Druckform 10 entfalten kann.

Mit Hilfe beider Verfahren läßt es sich dementsprechend erreichen, daß auf der hydrophoben Oberfläche 14 der Druckform 10 durch einen lokalen photoindizierten Reaktionsprozess in Teilbereichen ein veränderter, zweiter chemischer Zustand erzeugt wird, der hydrophil ist.

In Fig. 2 ist schematisch und idealisiert die Strukturformel eines Siliziumhalbleiterfestkörpers an der Oberfläche 24 gezeigt, wobei im Idealfall die Trennlinie 24 den Festkörperbereich 26 von dem Bereich 28 außerhalb des Festkörpers trennt. Jedes Silizium-Atom, das an der Oberflächenlinie 24 liegt, weist eine freie Valenz auf, die im Falle der wasserstoffterminierten Oberfläche des Siliziumhalbleiters monohydriert, d. h. also mit einem Wasserstoffatom abgesättigt ist. Durch einen photoinduzierten Prozess wird dieser Oberflächenzustand im Bereich 30 dehydriert und in einen zweiten chemischen Zustand umgewandelt, der hydrophil ist. Dieser hydrophile Zustand zeichnet sich zum eine durch einen außerhalb der Grenzlinie 24 des Halbleiters liegende hydrophile Atomgruppe, im vorliegenden Fall OH, aus. Daneben ist es auch möglich, daß im Oberflächenbereich in einer oder mehreren Atomlagen des Halbleiters 26 Sauerstoffatome eingelagert werden, so daß die hydrophile Benetzungseigenschaft in diesen Bereichen noch weiter verstärkt wird. Eine so behandelte Oberfläche einer Druckform weist also erste chemische Zustände auf, die hydrophob sind und zweite chemische Zustände, die hydrophil sind. Durch dieses unterschiedliche

Anziehungsverhalten im Hinblick auf Wasser läßt sich die Druckform für den Offsetdruck verwenden.

Nach dem Drucken wird die an der Oberfläche 28 des Halbleiters angelagerte Farbe durch  
5 übliche Farbabwaschprozesse entfernt, wobei es besonders leicht ist, diese Druckfarbe zu entfernen, da bei dem erfindungsgemäß vorgeschlagenen Verfahren nur mikroskopische Rauigkeiten in die Oberfläche eingebracht werden, und der Unterschied zwischen hydrophob und hydrophil aufgrund der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche sowie der unmittelbar unter der Oberfläche liegenden modifizierten Bereiche erzeugt  
10 werden. Sobald die Druckfarbe von der Oberfläche der Druckform entfernt ist, kann die Druckform wieder in ihren ursprünglichen hydrophoben Zustand versetzt werden, indem die Oberfläche einer Behandlung unterzogen wird, die diese wieder wasserstoffterminiert, so daß der ursprüngliche Zustand (I) wieder erreicht wird. Dies kann beispielsweise dadurch erfolgen, daß von der Oberfläche, wie in Figur 2 (II) dargestellt, Bereiche in  
15 atomarer Größenordnung (wenige Monolagen) abgetragen werden und somit wieder eine reine Silizium-Oberfläche entsteht, die leicht mit Wasserstoffatomen abgesättigt werden kann.

Als eines der chemische anwendbaren Verfahren kommt dabei beispielsweise die  
20 Behandlung der Oberfläche mit einer Ammonium-Chlorid HF-Lösung in Betracht, wobei mit Hilfe dieses Verfahrens die oberste Schicht abgetragen und gleichzeitig die Wasserstoffterminierung der Oberfläche erfolgt.

Das in Fig. 2 gezeigte Verfahren bezieht sich auf eine Silizium-Oberfläche, bei der die  
25 (111)-Kristall-Ebene an der Oberfläche des Siliziumfestkörpers liegt. Selbstverständlich ist es auch möglich, daß die Oberfläche polykristallin ist, daß an der Oberfläche also eine Mischung aus verschiedenen Kristallebenen vorliegt. Damit können die hydrophoben Eigenschaften verstärkt werden. Insbesondere werden dabei z. B. die (001) und andere Kristallflächen an der Oberfläche des Siliziumfestkörpers auftreten, so daß zusätzliche freie  
30 Valenzen durch weitere Wasserstoffatome abgesättigt werden können.

Neben dem bereits beschriebenen naßchemischen Prozeß zur Wasserstoffterminierung kommen auch alle anderen Verfahren in Betracht, die eine im wesentlichen vollständige Wasserstoffterminierung oder Alkylierung der Siliziumhalbleiteroberfläche hervorrufen.

- 5 Die bislang beschriebene erfindungsgemäße Vorgehensweise ist darauf gerichtet, daß eine hydrophobe Ausgangsoberfläche lokal hydrophiliert wird. Erfindungsgemäß ist jedoch auch die umgekehrte Vorgehensweise möglich, bei der eine hydrophile Oberfläche durch einen lokalen photoinduzierten Prozess in diesen Bereichen hydrophob wird. Um dies zu erreichen, wird zunächst eine hydrophile Oberfläche zu erzeugt, was beispielsweise
- 10 dadurch geschehen kann, daß die Druckform naßchemisch mit  $H_2O_2$  behandelt wird. Eine weitere Möglichkeit besteht in der laserinduzierten Oxidation in feuchter Atmosphäre.

- Durch Bestrahlung mit einem Laser im Beisein von Alkohol (z B.  $CH_3OH$ ) werden die OH-Gruppen von der Oberfläche entfernt. Dabei entstehen neben SiH- auch hydrophobe
- 15  $SiCH_3$ -  $SiOCH_3$ -Gruppen. Dadurch wird die Druckform an den bestrahlten Flächen hydrophob gegenüber Wasser und ist somit für den Druckprozess geeignet.

- Neben dem beschriebenen Silizium als Halbleiter sind auch Germanium oder eine Legierung, die Germanium und Silizium enthält ( $SiGe$ ) aber auch  $SiC$  oder  $SiCN$ ,
- 20 verwendbar.

- Das vorgeschlagene Verfahren läßt sich innerhalb sowie außerhalb der Druckmaschine anwenden, so daß sich für viele Anwendungsgebiete des Offsetdrucks der große Vorteil ergibt, daß die Druckform wiederverwendbar ist. Insbesondere beim Einsatz des
- 25 Verfahrens innerhalb einer Druckmaschine ergibt sich ein wesentlicher zeitlicher Vorteil, da die Druckform nicht ausgebaut werden muß.

**Ansprüche**

1. Verfahren zum Ändern der Benetzungseigenschaften einer Druckform (10) mit einer Halbleiteroberfläche (12),

**d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,**

- daß die Oberfläche des Halbleiters in einen ersten chemischen Zustand mit einem ersten Benetzungsverhalten gebracht wird,
- eine Teilmenge aller Bereiche der Halbleiteroberfläche in einen zweiten chemischen Zustand mit einer zweiten Benetzungseigenschaft gebracht wird, wobei diese zweite Benetzungseigenschaft von der ersten Benetzungseigenschaft verschieden ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1,

**d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,**

daß der zweite chemische Zustand durch eine Änderung der chemischen Endgruppen der Halbleiteroberfläche und/oder durch eine Änderung der chemischen Eigenschaften der ersten atomaren Schichten im Oberflächenbereich des Halbleiters erfolgt.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2,

**d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,**

daß die erste Benetzungseigenschaft hydrophil und die zweite Benetzungseigenschaft hydrophob oder die erste Benetzungseigenschaft hydrophob und die zweite Benetzungseigenschaft hydrophil ist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,  
**d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,**  
daß der erste chemische Zustand durch einen Schichtabbau an der Oberfläche des Halbleiters in atomarer Dimension, bevorzugt mit HF oder einer Ammoniumfluorid- (AF-) Lösung erzeugt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
**d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,**  
daß der zweite chemische Zustand durch lokalisiertes chemisches Processing in Teilbereichen der Halbleiteroberfläche erzeugt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5,  
**d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,**  
daß das Processing durch eine gesteuerte Energiequelle (16) erfolgt, die so gesteuert wird, daß der zweite chemischer Zustand so erzeugt wird, daß er einer zu druckenden Bildinformation (12) oder deren Negativ entspricht.
7. Verfahren nach Anspruch 6,  
**d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,**  
daß die gesteuerte Energiequelle (16) ein Laser, insbesondere ein gepulster Lasers oder eine herkömmliche Energiequelle, wie z. B. eine UV-Lampe ist.

8. Verfahren nach Anspruch 7,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß der Laser ein Flourlaser mit einer VUV-Wellenlänge von 157 nm ist, oder ein  
Excimer-Laser mit einer UV-Wellenlänge  $\leq 308$  nm ist, oder ein Festkörperlaser, wie  
z. B. Nd: YAG'-Laser, mit einer Wellenlänge  $\leq 355$  nm.
9. Verfahren nach einem der Absprüche 1 bis 8,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß die Halbleiteroberfläche amorphes polykristallines oder kristallines Silizium,  
Germanium oder eine Legierung aus Silizium oder Germanium, insbesondere SiGe,  
SiC, SiCN ist.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß der zweite chemische Zustand durch eine lokal begrenzte Änderung der  
chemischen Struktur im Oberflächenbereich mit einer Dicke von bis zu 5 nm erfolgt.

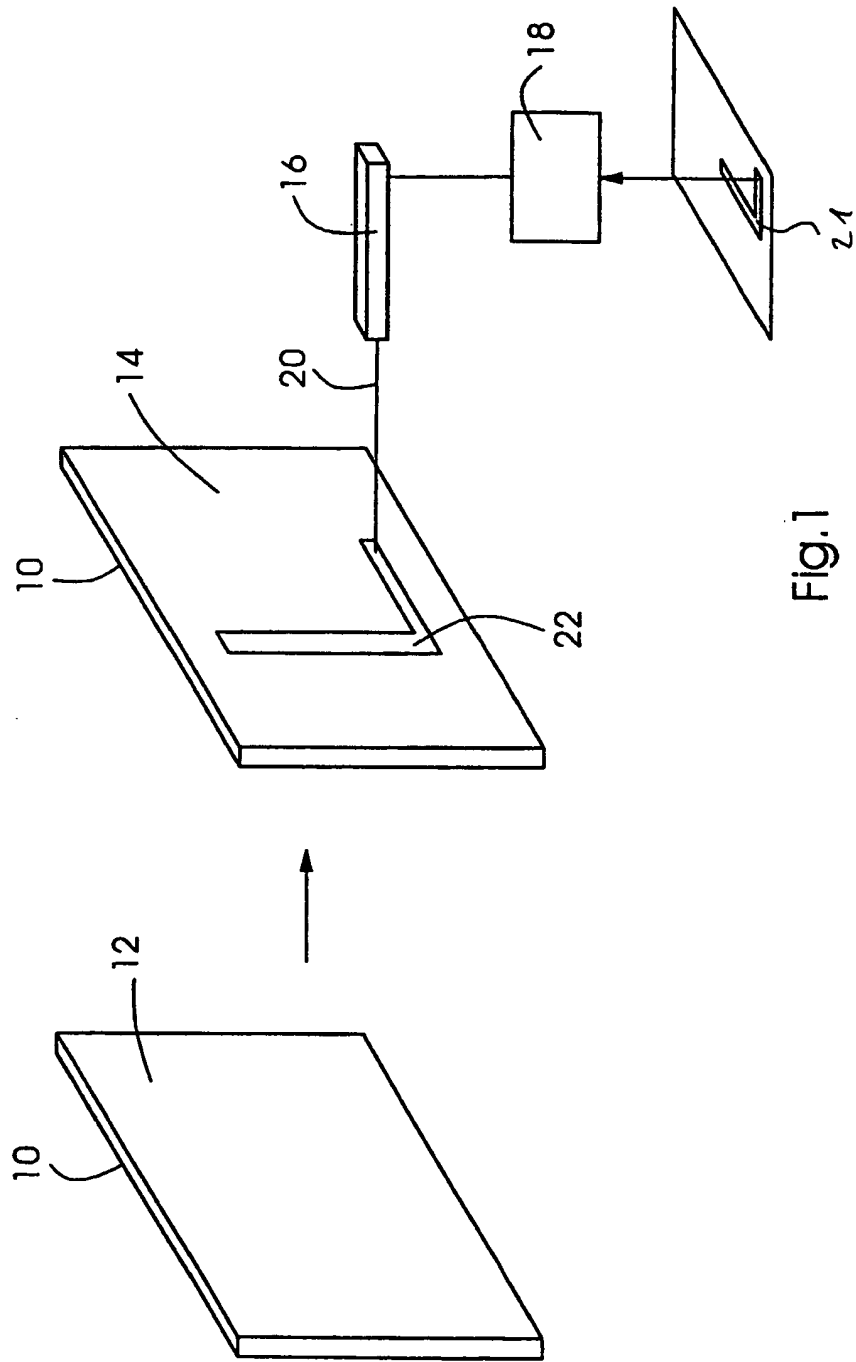
11. Druckform (10), insbesondere Druckplatte oder Druckzylinder mit einer Halbleiteroberfläche (14), die ein aus hydrophilen und hydrophoben Bereichen bestehendes Muster trägt,  
**d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,**  
daß die hydrophilen Bereiche einen ersten chemischen Zustand und die hydrophoben Bereiche einen zweiten chemischen Zustand aufweisen, wobei der erste chemische Zustand vom zweiten chemischen Zustand verschieden ist.
12. Druckform nach Anspruch 11,  
**d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,**  
daß die hydrophoben Bereiche einer zu druckenden Bildinformation (22) oder deren Negativ entsprechen.
13. Druckform nach einem der Ansprüche 11 oder 12,  
**d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,**  
daß die Halbleiteroberfläche amorphes polykristallines oder kristallines Silizium, Germanium oder z. B. eine Legierung aus Silizium oder Germanium (SiGe), insbesondere auch SiC oder SiCN ist.

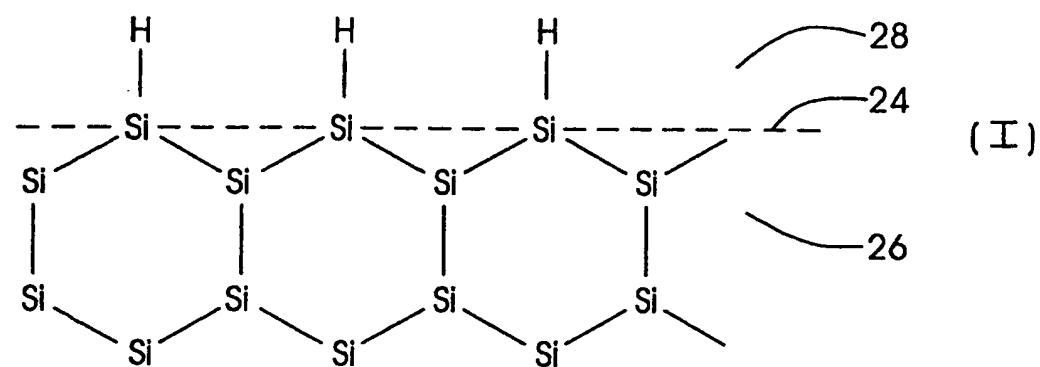
14. Druckform nach einem der Ansprüche 11 bis 13,

**dadurch gekennzeichnet,**

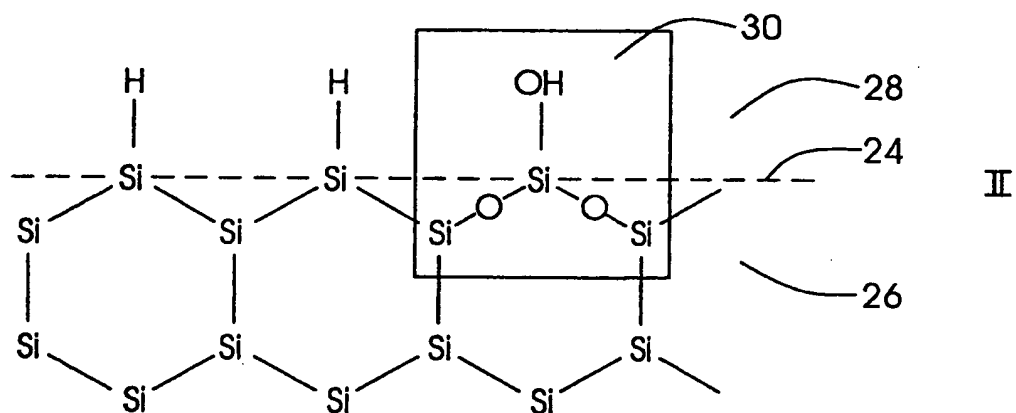
daß der zweite chemische Zustand bis zu einer Dicke von maximal 5 nm von der Oberfläche in den Halbleiter hinein reicht.







Energie



Wasserstoffterminierung

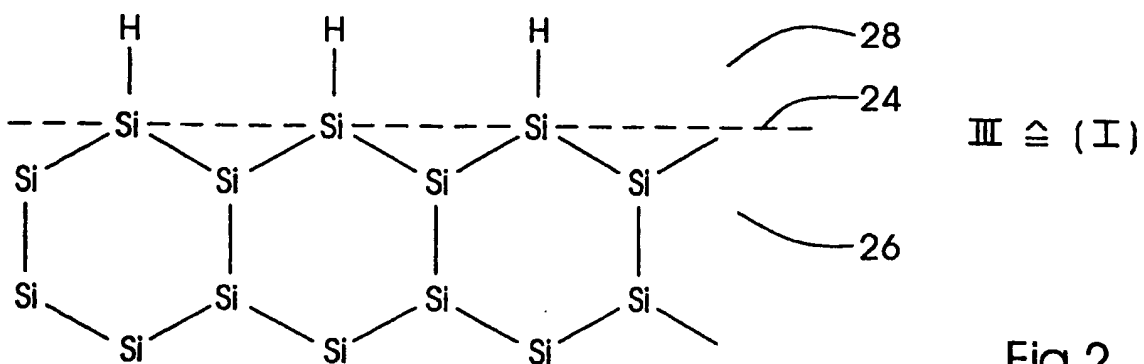


Fig.2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/07119

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 B41C1/10 B41N1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B41C B41N H01L G06K G03F G03G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 44 42 235 A (MAN ROLAND DRUCKMASCHINEN AG) 8 June 1995 (1995-06-08) column 2, line 3 - line 49 column 3, line 41 - line 56 claims 1-15 ---	1-14
A	EP 0 262 475 A (MAN TECHNOLOGIE GMBH) 6 April 1988 (1988-04-06) cited in the application column 1, line 1 - line 7 column 2, line 5 - line 26 column 4, line 15 - line 53 claims 1-14; figures 1-3 ---	1-14
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 January 2000

Date of mailing of the international search report

08/02/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bacon, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 99/07119

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 678 852 A (J.FEINLEIB ET AL.) 25 July 1972 (1972-07-25) cited in the application column 1, line 66 -column 2, line 63 claims 1-4; figures 1,2 ----	1-14
A	EP 0 542 061 A (ROCKWELL INTERNATIONAL CORPORATION) 19 May 1993 (1993-05-19) column 1, line 3 - line 7 column 1, line 45 -column 2, line 30 column 2, line 47 -column 4, line 20 claims 1,3,7-9; figure 1 ----	1-14
A	DE 42 35 242 C (MAN ROLAND DRUCKMASCHINEN AG) 11 November 1993 (1993-11-11) column 2, line 2 - line 17 claims 1-15 -----	1-14

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/07119

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4442235	A	08-06-1995	NONE	
EP 262475	A	06-04-1988	DE 3633758 A	07-04-1988
			DD 262396 A	30-11-1988
			DE 3788102 D	16-12-1993
			JP 2033266 C	19-03-1996
			JP 7051349 B	05-06-1995
			JP 63102937 A	07-05-1988
			US 4833990 A	30-05-1989
US 3678852	A	25-07-1972	CA 939148 A	01-01-1974
			DE 2111561 A	13-01-1972
			FR 2089419 A	07-01-1972
			GB 1347112 A	27-02-1974
			JP 54006923 B	02-04-1979
			NL 7103814 A	12-10-1971
			SE 368288 B	24-06-1974
EP 542061	A	19-05-1993	US 5206102 A	27-04-1993
			CA 2081961 A	16-05-1993
			DE 69226604 D	17-09-1998
			DE 69226604 T	24-12-1998
			JP 5237982 A	17-09-1993
DE 4235242	C	11-11-1993	CA 2108862 A,C	21-04-1994
			DE 59306781 D	24-07-1997
			EP 0594097 A	27-04-1994
			JP 6191004 A	12-07-1994
			US 5454318 A	03-10-1995
			US 5555809 A	17-09-1996

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/07119

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B41C1/10 B41N1/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B41C B41N H01L G06K G03F G03G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 44 42 235 A (MAN ROLAND DRUCKMASCHINEN AG) 8. Juni 1995 (1995-06-08) Spalte 2, Zeile 3 - Zeile 49 Spalte 3, Zeile 41 - Zeile 56 Ansprüche 1-15	1-14
A	EP 0 262 475 A (MAN TECHNOLOGIE GMBH) 6. April 1988 (1988-04-06) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 1 - Zeile 7 Spalte 2, Zeile 5 - Zeile 26 Spalte 4, Zeile 15 - Zeile 53 Ansprüche 1-14; Abbildungen 1-3	1-14

-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. Januar 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

08/02/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bacon, A

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/07119

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 678 852 A (J.FEINLEIB ET AL.) 25. Juli 1972 (1972-07-25) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 66 -Spalte 2, Zeile 63 Ansprüche 1-4; Abbildungen 1,2 ---	1-14
A	EP 0 542 061 A (ROCKWELL INTERNATIONAL CORPORATION) 19. Mai 1993 (1993-05-19) Spalte 1, Zeile 3 - Zeile 7 Spalte 1, Zeile 45 -Spalte 2, Zeile 30 Spalte 2, Zeile 47 -Spalte 4, Zeile 20 Ansprüche 1,3,7-9; Abbildung 1 ---	1-14
A	DE 42 35 242 C (MAN ROLAND DRUCKMASCHINEN AG) 11. November 1993 (1993-11-11) Spalte 2, Zeile 2 - Zeile 17 Ansprüche 1-15 -----	1-14

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/07119

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4442235 A	08-06-1995	KEINE	
EP 262475 A	06-04-1988	DE 3633758 A	07-04-1988
		DD 262396 A	30-11-1988
		DE 3788102 D	16-12-1993
		JP 2033266 C	19-03-1996
		JP 7051349 B	05-06-1995
		JP 63102937 A	07-05-1988
		US 4833990 A	30-05-1989
US 3678852 A	25-07-1972	CA 939148 A	01-01-1974
		DE 2111561 A	13-01-1972
		FR 2089419 A	07-01-1972
		GB 1347112 A	27-02-1974
		JP 54006923 B	02-04-1979
		NL 7103814 A	12-10-1971
		SE 368288 B	24-06-1974
EP 542061 A	19-05-1993	US 5206102 A	27-04-1993
		CA 2081961 A	16-05-1993
		DE 69226604 D	17-09-1998
		DE 69226604 T	24-12-1998
		JP 5237982 A	17-09-1993
DE 4235242 C	11-11-1993	CA 2108862 A,C	21-04-1994
		DE 59306781 D	24-07-1997
		EP 0594097 A	27-04-1994
		JP 6191004 A	12-07-1994
		US 5454318 A	03-10-1995
		US 5555809 A	17-09-1996